

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 10 AUG 2004

WIPO PCT

EP04107173

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 31 288.9

Anmeldetag:

10. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:

Consortium für elektrochemische Industrie GmbH,
81379 München/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von mit Phosphon-
säureester modifizierten Siliconen

IPC:

C 08 G, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Mai 2004
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wallner

Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Siliconen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit
5 Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen
Verbindungen durch Reaktion von Phosphonsäureestergruppen
enthaltenen Silanen mit reaktiven Siliciumverbindungen.

Mit Phosphonsäureester modifizierte Silicone sind von großem
10 wirtschaftlichen Interesse für eine Vielzahl von Bereichen.
Beispielsweise können sie als Gleitmittel auf Metallen und
Textilien, flammhemmende Zusätze, Haftvermittler, Zusätze für
Kosmetika oder Waschmittel, Entschäumer, Trennmittel,
Dämpfungsflüssigkeiten, Flüssigkeiten für Hitzeübertragungen,
15 antistatische Mittel oder für Polituren und Beschichtungen
eingesetzt werden.

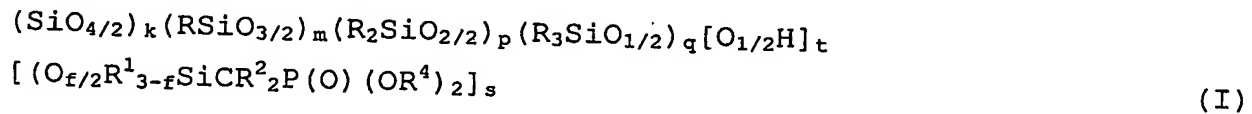
Mit Phosphor modifizierte Siloxane werden im Allgemeinen durch
Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlorpropyl-modifizierten
20 Siloxanen dargestellt, wie beispielsweise in Gallagher et al.,
J. Polym. Sci. Part A, Vol. 41, 48-59 (2003), beschrieben.
Unglücklicherweise werden bei dieser Reaktion lange
Reaktionszeiten und hohe Temperaturen benötigt, was zu
Umlagerungen im Produkt und damit zu Ausbeuteverlusten sowie
25 ungewünschten Nebenprodukten führt.

Die Reaktion von Trialkylphosphiten mit Chlormethyl-
modifizierten Siloxanen wie in der Patentschrift US 2,768,193
oder von Gallagher et al. beschrieben, geht deutlich schneller,
30 hat jedoch den Nachteil, dass die so hergestellten Siloxane
wegen ihres hohen Siedepunktes nur schwer destillativ gereinigt
werden können. Jedoch verläuft auch diese Umsetzung langsam, da
die Konzentration der reaktiven Gruppen durch Verdünnung mit

unreaktiven Dimethylsiloxo-Einheiten stark reduziert ist, wodurch Reaktionszeiten im Bereich von mehreren Stunden resultieren.

- 5 Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe war es nun, ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen zur Verfügung zu stellen, mit dem ausgehend von kommerziell zugänglichen Chemikalien die mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxane möglichst einfach, mit kurzen Reaktionszeiten und in hohen Ausbeuten herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der
15 allgemeinen Formel (I):



20 worin

- R ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen
25 C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylen-Einheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere,
30 einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
R¹ ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls

mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methylenheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,

- 10 R² Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,
R⁴ einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest oder substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen,
15 R⁵ Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₁₀-Kohlenwasserstoffrest,
k eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
m eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
20 p eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
q eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,
s eine ganze Zahl von mindestens 1 und
t eine ganze Zahl von mindestens 0 bedeuten,

25

wobei

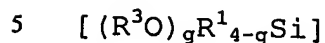
k + m + p + q eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

30 dadurch gekennzeichnet, dass

funktionelle Silanen der Formel (III)



alleine oder zusammen mit Silanen allgemeinen Formel IV



mit Wasser zur Reaktion gebracht werden,

wobei

10 R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest und
 g eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und

15 R , R^1 , R^2 , R^4 , k , m , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

Die mit Phosphonsäureester modifizierte Organosiloxane der allgemeinen Formel I weisen eine Phosphonsäureesterfunktion
 20 auf, die über ein C-Atom durch eine Si-C-P-Bindung an ein Siliciumatom der Siliconverbindung gebunden sind.

Die Reste R können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt,
 25 aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R weist vorzugsweise 1 bis 12 Atome, insbesondere 1 bis 6 Atome, vorzugsweise nur Kohlenstoff- und Wasserstoffatome auf. Vorzugsweise ist R ein geradkettiger oder verzweigter C_1 - C_6 -Alkylrest. Besonders bevorzugt sind die Reste Methyl, Ethyl,
 30 Phenyl, Vinyl und Trifluorpropyl.

Die Reste R^1 können gleich oder verschieden, substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt,

aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^1 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{10} -Alkylrest oder Phenylrest, insbesondere verzweigter oder unverzweigter C_1 - C_3 -Alkylrest, der substituiert sein kann. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Methylrest oder Ethylrest.

Die Reste R^2 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^2 ist vorzugsweise ein C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist R^2 Wasserstoff.

Die Reste R^3 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^3 ist vorzugsweise ein C_1 - C_5 -Alkylrest, insbesondere C_1 - C_3 -Alkylrest oder Wasserstoff. Besonders bevorzugt ist R^3 ein Methyl- oder Ethylrest.

Die Reste R^4 können unabhängig voneinander ebenfalls substituiert oder unsubstituiert, aliphatisch gesättigt oder ungesättigt, aromatisch, cyclisch, geradkettig oder verzweigt sein. R^4 ist vorzugsweise ein C_1 - C_{12} -Alkyl- oder Arylrest. Besonders bevorzugt ist R^4 ein Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest. R^4 kann gegebenenfalls noch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff oder andere funktionelle Gruppen enthalten.

Die Reste R^5 sind vorzugsweise Wasserstoff oder ein substituiertes C_1 - C_5 -Alkylrest.

Vorzugsweise bedeutet p Werte von 3 bis 1000, insbesondere 5 bis 500 auf.

Vorzugsweise bedeuten **k** und **m** jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl von mindestens 0 bis 1000, insbesondere 0.

5 Vorzugsweise bedeutet **q** eine ganze Zahl von mindestens 1.

Vorzugsweise bedeutet **k + m** den Wert 0, d.h. es handelt sich um lineare Organosiloxane. Vorzugsweise bedeutet **q** dabei 1 oder 2.

10 Vorzugsweise bedeutet **s** Werte von 1 bis 50, insbesondere 2 bis 10.

Vorzugsweise bedeutet **t** Werte von 0 bis 10, insbesondere 0, 1 oder 2.

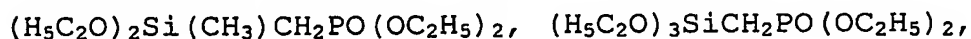
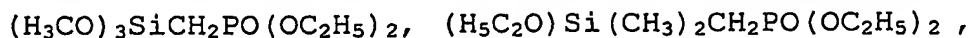
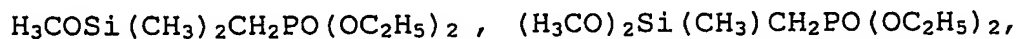
15

Vorzugsweise bedeutet **k + m + p + q** eine ganze Zahl von mindestens 2, insbesondere mindestens 3.

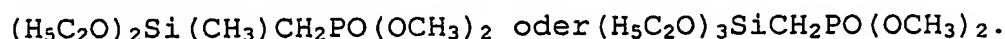
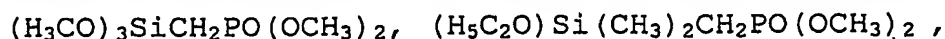
Die eingesetzten Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III)

20 können einfach und in hohen Ausbeuten durch Umsetzung der entsprechenden Chloralkyl(alkoxy)silane mit Trialkylphosphiten hergestellt werden, wie es beispielsweise in der Patentschrift US 2,7681,93 beschrieben wird.

25 Beispielsweise können Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) ausgewählt werden aus der Gruppe enthaltend



30 $\text{H}_3\text{COSi}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2, (\text{H}_3\text{CO})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2,$



Die Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) reagieren entweder allein oder zusammen mit Silanen der allgemeinen Formel (IV) mit Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen, welche anschließend miteinander beispielsweise zu

5 Organosiloxanen oder Organosiloxanharzen kondensieren. Dabei kann auf die Verwendung spezieller Katalysatoren verzichtet werden. Die Reaktion verläuft jedoch auch unter Verwendung von Katalysatoren die nach dem Stand der Technik zur Beschleunigung der Reaktion von Alkoxysilanen beispielsweise in RTV-1 Massen

10 verwendet werden. Es können jedoch nach Bedarf andere Katalysatoren wie beispielsweise Phosphorsäuren verwendet werden oder der pH-Wert verändert werden.

Bei dieser Hydrolyse- bzw. Kondensationsreaktion werden je nach

15 Bedingungen cyclische, lineare, verzweigte oder vernetzte Produkte erhalten, die je nach Gehalt an Phosphonsäuregruppen Löslichkeiten in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigen. Einige dieser Verbindungen sind sogar wasserlöslich.

20 Bevorzugt wird das Verfahren bei 0 bis 100°C, besonders bevorzugt bei 10 bis 80 C durchgeführt.

Das Verfahren kann dabei sowohl unter Einbeziehung von Lösungsmitteln durchgeführt werden, oder aber auch ohne die

25 Verwendung von Lösungsmitteln in geeigneten Reaktoren. Dabei wird gegebenenfalls unter Vakuum oder unter Überdruck oder bei Normaldruck (0,1 MPa) gearbeitet. Der entstandene Alkohol kann dann unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden.

30 Bei der Verwendung von Lösungsmitteln sind inerte, insbesondere aprotische Lösungsmittel wie aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Heptan oder Decan und aromatische

Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol bevorzugt. Ebenfalls können Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, tert.-Butylmethylether (MTBE) oder Ketone wie Aceton oder 2-Butanon (MEK) verwendet werden. Die Menge und Art
5 des Lösungsmittels sollte ausreichen, um eine ausreichende Homogenisierung der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische mit einem Siedepunkt bzw. Siedebereich von bis zu 120°C bei 0,1 MPa sind bevorzugt.

- 10 Alle vorstehenden Symbole der vorstehenden Formeln weisen ihre Bedeutungen jeweils unabhängig voneinander auf.

In den folgenden Beispielen sind, falls jeweils nicht anders angegeben, alle Mengen- und Prozentangaben auf das Gewicht
15 bezogen, alle Drücke 0,10 MPa (abs.) und alle Temperaturen 20°C.

Die Erfindung wird anhand der nachstehenden Beispiele erläutert.

20

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach
25 Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 3 Stunden 46,4 g Chlormethyldimethoxymethylsilan (0,3 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum
30 wurde bei einer Temperatur von 133°C und einem Vakuum von 12 mbar 58,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98%, Ausbeute: 76% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 124,5 g (0,75 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 69,3g Chlormethyldimethylmethoxysilan (0,5 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von $118 - 122^\circ\text{C}$ und einem Vakuum von 11 mbar 100,4 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (0,42 mol, GC 98,2%, Ausbeute: 83,6% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 112,2 g (0,675 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 2,5 Stunden 76,8 g Chlormethyltrimethoxysilan (0,45 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 30 min auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von $135 - 138^\circ\text{C}$ und einem Vakuum von 12 mbar 105,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-trimethoxysilan (0,39 mol, GC 97,4%, Ausbeute: 86,2% d. Th.) abdestilliert.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 99,7 g (0,6 mol) Triethylphosphit ($\text{P}(\text{OEt})_3$, Aldrich, GC 98%) vorgelegt. Nach Aufheizen auf 140°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von

1,5 Stunden 85,1 g Chlormethyltriethoxysilan (0,4 mol) (Wacker-Chemie GmbH, München) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 1,5 Stunden auf 170°C aufgeheizt. Nach Abziehen des überschüssigen Triethylphosphits im Vakuum wurde bei einer Temperatur von 146°C und einem Vakuum von 11 - 13 mbar 95,8 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-triethoxysilan (0,31 mol, GC 98%, Ausbeute: 77,4% d. Th.) abdestilliert

Beispiel 5 (Hydrolyse von Dialkoxysilan):

In einem 250-ml-Dreihalskolben Kolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurde unter Stickstoffatmosphäre 58,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (0,23 mol, GC 98) aus Beispiel 1 vorgelegt. Nach Aufheizen auf 60°C wurden unter kräftigem Rühren innerhalb von 10 Minuten 18 g Wasser (1,0 mol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung noch 120 Minuten auf 60°C aufgeheizt. Nach Abziehen des entstandenen Alkohols und des überschüssigen Wassers im Vakuum erhielt man 38 g Poly-((diethoxy-phosphorigester-methyl)-methylsiloxan) mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1.200 g/mol, wobei gemäß ¹H-NMR hauptsächlich cyclische Verbindungen vorlagen.

Beispiel 6:

In einem 250 ml Kolben wurden 13,5 g (50 mmol) Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-Trimethoxysilan und 6 g Dimethyldimethoxysilan in 150 ml einer Wasser/Aceton-Lösung (50/50) gelöst. Anschließend wurde 3 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend das Lösungsmittelgemisch am Rotavapor entfernt. Man erhielt 14.1 g eines homogenen weißen Pulvers, welches sich per GPC und NMR als homogenes Siliconharz ohne linearen Siloxananteile mit einem Molekulargewicht von ca. 3400 g/mol identifizieren ließ.

Beispiel 7:

In einem 100 ml Kolben wurden 12 g Dimethoxydimethylsilan (100 mmol) und 25,6 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethoxymethylsilan (100 mmol) mit 14,5 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 2 Stunden unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 26,3 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan und Methyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Gruppen. Laut GPC bestand dieses Polymer zu ca. 44% aus einem cyclischen Anteil mit einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 650 g/mol und einem linearen Anteil von ca. 56% und einem durchschnittlichen Molgewicht von ca. 6200 g/mol. Dies entspricht bei der gegebenen Stöchiometrie einem Polymerisationsgrad von 4 für den cyclischen Anteil und einem Polymerisationsgrad von ca. 18 für die lineare Komponente.

Beispiel 8:

In einem 100 ml Kolben wurden 6 g Dimethoxydimethylsilan (50 mmol) und 24,0 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (100 mmol) mit 12 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 2 Stunden unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 24,1 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan-Kettengliedern und Dimethyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Endgruppen. Laut GPC hatte dieses Polymer ein durchschnittliches Molgewicht von 480 g/mol. Dies entspricht bei der gegebenen Stöchiometrie dem erwarteten Trimer A-B-A.

Beispiel 9:

In einem 100 ml Kolben wurden 30 g Dimethoxydimethylsilan (250 mmol) und 24,0 g Diethoxy-phosphorigester-methyl-dimethylmethoxysilan (100 mmol) mit 40 g Wasser und 3 Gew.-% 37%iger HCl bei 80°C und 100 mbar 3 Stunden unter Rühren hydrolysiert. Anschließend wurde das überschüssige Wasser und der gebildete Alkohol im Vakuum entfernt. Laut NMR erhielt man 35,3 g eines Copolymers mit Dimethylsiloxan-Kettengliedern und Dimethyl/Diethoxy-Phosphorigester-Methyl-dimethoxymethylsiloxan-Endgruppen. Laut GPC hatte dieses Polymer ein durchschnittliches Molgewicht von 810 g/mol.

Beispiel 10 (Verwendung als Anti-Statik-Additiv):

50 g eines kommerziellen feuchtigkeitsvernetzenden Silicondichstoffes der Fa. Wacker (Wacker Elastosil®) wurden in einem Mischer mit 5 g eines Copolymeren nach Beispiel 7 unter Feuchtigkeitsausschluss vermischt. Die Masse wurde zu einer Platte von 3 mm Dicke ausgestrichen und über 3 Tage vernetzt. Der so erhaltene Probekörper und ein Probekörper ohne Additiv wurde bei Raumtemperatur über 4 Wochen an offener Raumluft gelagert. Dabei wurde die Ablagerung von Staubpartikel auf der Oberfläche nach verschiedenen Zeitabständen optisch beurteilt (++ = staubfrei, + = erkennbare Staubanhaftung, 0 = deutliche Staubanhaftung). Das Ergebnis ist in Tabelle 1 dargestellt.

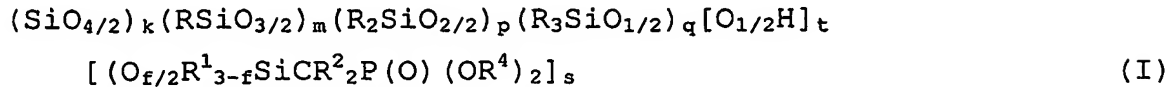
Tabelle 1

	RTV-1 mit Siliconadditiv	RTV-1 ohne Siliconadditiv
1 Woche	++	++
2 Wochen	++	+
4 Wochen	++	0

Es zeigte sich, dass das Additiv nach Beispiel 7 eine deutlich verringerte Verschmutzungsneigung im Vergleich zum nicht modifizierten Kautschuk hat.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel (I):



worin

- R** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -NR⁵₂, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -Epoxy, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N- oder -P= ersetzt sein können,
- R¹** ein Wasserstoffatom oder einen monovalenten gegebenenfalls mit -CN, -NCO, -COOH, -COOR⁵, -Halogen, -Acryl, -SH, -OH oder -CONR⁵₂ substituierten Si-C gebundenen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest oder C₁-C₁₅-Kohlenwasserstoffoxyrest in denen jeweils eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methyleinheiten durch Gruppen -O-, -CO-, -COO-, -OCO-, oder -OCOO-, -S-, oder -NR⁵- ersetzt sein können und in denen eine oder mehrere, einander nicht benachbarte Methineinheiten durch Gruppen, -N=, -N=N-, oder -P= ersetzt sein können,
- R²** Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest,

- R^4 einen gegebenenfalls mit $-CN$ oder Halogen substituierten C_1-C_{20} -Kohlenwasserstoffrest oder Kohlenwasserstoffoxyrest,
- R^5 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit $-CN$ oder Halogen substituierten C_1-C_{10} -Kohlenwasserstoffrest oder substituierte oder unsubstituierte Polyalkylenoxide mit 1 bis 4000 C-Atomen,
- k eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
- m eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
- p eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
- q eine ganze Zahl zwischen 0 bis 100.000,
- f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,
- s eine ganze Zahl von mindestens 1 und
- t eine ganze Zahl von mindestens 0 bedeuten,

wobei

$k + m + p + q$ eine ganze Zahl von mindestens 1 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass

funktionelle Silanen der Formel (III):



alleine oder zusammen mit Silanen allgemeinen Formel (IV):



mit Wasser zur Reaktion gebracht werden,

wobei

R^3 Wasserstoff oder einen gegebenenfalls mit -CN oder Halogen substituierten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest und g eine ganze Zahl von 1, 2, 3 oder 4 bedeuten und

5 R , R^1 , R^2 , R^4 , k , m , p , q , f und s die vorstehenden Bedeutungen aufweisen.

10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) mit Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen reagieren, die weiterhin miteinander zu cyclischen, linearen, verzweigten oder vernetzten Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxanharzen kondensieren.

15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Alkoxysilane der allgemeinen Formel (III) mit Silanen der allgemeinen Formel (IV) und Wasser zu Si-OH-funktionellen Verbindungen reagieren, die weiterhin miteinander zu cyclischen, linearen, verzweigten oder vernetzten
20 Organopolysiloxanen oder Organopolysiloxanharzen kondensieren.

25 4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator verwendet wird.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 10 bis 80°C durchgeführt wird.

30 6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe enthaltend aliphatische Kohlenwasserstoffe, Heptan, Decan, aromatische Kohlenwasserstoffe, Toluol,

Xylol, Ether, Tetrahydrofuran, Diethylether, tert.-Butylmethylether, Ketone, Aceton und 2-Butanon, verwendet wird.

- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass kein Lösungsmittel zugesetzt wird.

- 10 8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
R ein Methyl-, Ethyl-, Vinyl- oder Trifluorpropylrest,
R¹ ein Methyl- oder Ethylrest,
R² Wasserstoff,
R³ ein Methyl- oder Ethylrest,
15 R⁴ ein substituierter oder unsubstituierter Methyl-, Butyl-, Phenyl- oder Cyclohexylrest,
R⁵ Wasserstoff oder ein substituierter oder unsubstituierter C₁-C₅-Alkylrest,
k 0,
20 m 0,
p eine ganze Zahl 5 bis 500,
q 1 oder 2,
f eine ganze Zahl von 1, 2 oder 3,
s eine ganze Zahl von 2 bis 10 und
25 t eine ganze Zahl von mindestens 0
bedeuten.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Summe $k + m + p + q$ eine
30 ganze Zahl von mindestens 3 bedeutet.

10. Verwendung der mit Phosphonsäureester modifizierten Organosiloxanen der allgemeinen Formel (I) erhältlich nach

mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9 als Additiv in Elastomeren, Additiv in Siloxan-Elastomeren oder Anti-Statik- Additiv in Siloxan-Elastomeren.

Zusammenfassung

**Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester
modifizierten Siliconen**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mit Phosphonsäureester modifizierten siliciumorganischen Verbindungen durch Reaktion von Phosphonsäureestergruppen enthaltenen Silanen mit reaktiven Siliciumverbindungen.